



Europäisches  
Patentamt  
European Patent  
Office  
Office européen  
des brevets

**Abstract of FR2927267**[Print](#)[Copy](#)[Contact Us](#)[Close](#)**Result Page**

Notice: This translation is produced by an automated process; it is intended only to make the technical content of the original document sufficiently clear in the target language. This service is not a replacement for professional translation services. The esp@cenet® Terms and Conditions of use are also applicable to the use of the translation tool and the results derived therefrom.

The invention relates to a comprising catalyst of nickel on a support aluminium oxide. The support aluminium oxide present with the state calcined a diffractogram obtained by diffractometry of rays X comprising of the lines which correspond to the distances interréticulaires and with the following relative intensities:

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①⑪ N° de publication : **2 927 267**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **08 00724**

⑤① Int Cl<sup>8</sup> : **B 01 J 23/755** (2006.01), B 01 J 21/04, 35/00, C 10 G  
45/36

①② **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

②② Date de dépôt : 07.02.08.

③⑦ Priorité :

⑦① Demandeur(s) : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE  
— FR.

④③ Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 14.08.09 Bulletin 09/33.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦② Inventeur(s) : DUBREUIL ANNE CLAIRE, FISCHER  
LARS, REBOURS BERNADETTE, REVEL RENAUD et  
THOMAZEAU CECILE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) :

⑤④ **CATALYSEUR D'HYDROGENATION SELECTIVE ET SON PROCEDE DE PREPARATION.**

⑤⑦ L'invention concerne un catalyseur comprenant du  
nickel sur un support oxyde d'aluminium. Le support oxyde  
d'aluminium présente à l'état calciné un diffractogramme  
obtenu par diffractométrie de rayons X comprenant des  
raies qui correspondent aux distances interréticulaires et  
aux intensités relatives suivantes :

Distances interréticulaires d (10 <sup>-10</sup> m)	Intensités relatives I/I <sub>0</sub> (en %)
5,03 à 5,22	1-5
4,56 à 4,80	1-10
4,06 à 4,10	1-5
2,80 à 2,85	5-20
2,73	15-35
2,60	5-10
2,43	35-40
2,29	30-40
1,99	60-95
1,95	25-50
1,79	1-10
1,53	5-10
1,51	5-10
1,41	40-60
1,39	100
1,23 à 1,26	1-5
1,14	5-10
1,11	1-5
1,04	1-5
1,00	5-10

FR 2 927 267 - A1



Le procédé d'hydrogénation sélective permet de transformer les composés polyinsaturés des coupes pétrolières par conversion des composés les plus insaturés vers les alcènes correspondants en évitant la saturation totale et donc la formation des alcanes correspondants.

L'objet de l'invention est de proposer un catalyseur à performances améliorées appliqué au procédé d'hydrogénation sélective des composés hydrocarbonés insaturés présents dans les coupes d'hydrocarbures, de préférence des coupes issues du vapocraquage ou du craquage catalytique.

Dans la suite, les groupes d'éléments chimiques sont donnés selon la classification CAS (CRC Handbook of Chemistry and Physics, éditeur CRC press, rédacteur en chef D.R. Lide , 81<sup>ème</sup> édition, 2000-2001). Par exemple, le groupe VIII selon la classification CAS correspond aux métaux des colonnes 8, 9 et 10 selon la nouvelle classification IUPAC.

## **ART ANTÉRIEUR**

Les catalyseurs d'hydrogénation sélective sont généralement à base de métaux du groupe VIII du tableau périodique, de préférence le palladium ou le nickel. Le métal se présente sous la forme de petites particules métalliques déposées sur un support qui peut être un oxyde réfractaire sous forme de billes, d'extrudés, de trilobes ou sous des formes présentant d'autres géométries. La teneur en métal, la présence éventuelle d'un deuxième élément métallique, la taille des particules de métal et la répartition de la phase active dans le support font partie des critères qui ont une importance sur l'activité et la sélectivité des catalyseurs.

La présente invention vise à obtenir des catalyseurs à base de nickel ayant des propriétés physico-chimiques et des performances catalytiques améliorées par rapport aux catalyseurs à base de nickel de l'art antérieur.

5 Les catalyseurs selon l'invention comprennent du nickel déposé sur un support alumine, ledit support alumine possédant une structure cristallographique et donc un diffractogramme obtenu par diffractométrie de rayons X particulier. Cette propriété particulière du support est à l'origine de l'amélioration des performances catalytiques.

10

Des demandes de brevet et des brevets de l'art antérieur présentent des catalyseurs d'hydrogénation sélective comprenant au moins un métal noble et un support à base d'alumine, ou des supports de catalyseurs de type oxyde d'aluminium, dont les diffractogrammes de rayons X sont particuliers. On peut  
15 notamment citer les demandes de brevet EP-A 576828 et WO2006/125832 ainsi que le brevet US6437206B. Cependant, ces diffractogrammes obtenus pour les supports ou les catalyseurs selon l'art antérieur diffèrent de la présente invention par la présence et/ou l'absence et/ou l'intensité des pics obtenus pour des distances interréticulaires données.

20

## RÉSUMÉ DE L'INVENTION

L'invention concerne un catalyseur comprenant du nickel sur un support oxyde d'aluminium. Le support d'oxyde d'aluminium présente à l'état calciné un  
25 diffractogramme obtenu par diffractométrie de rayons X comprenant des raies qui correspondent aux distances interréticulaires et aux intensités relatives suivantes :

	Distances inter-réticulaires $d$ ( $10^{-10}$ m)	Intensités relatives $I/I_0$ (en %)
	5,03 à 5,22	1-5
	4,56 à 4,60	1-10
	4,06 à 4,10	1-5
5	2,80 à 2,85	5-20
	2,73	15-35
	2,60	5-10
	2,43	35-40
	2,29	30-40
	1,99	60-95
	1,95	25-50
	1,79	1-10
10	1,53	5-10
	1,51	5-10
	1,41	40-60
	1,39	100
	1,23 à 1,26	1-5
	1,14	5-10
	1,11	1-5
	1,04	1-5
	1,00	5-10
15	0,97	1-5

## DESCRIPTION DÉTAILLÉE DE L'INVENTION

20 La présente invention vise à obtenir des catalyseurs à base de nickel ayant des propriétés physico-chimiques et des performances catalytiques améliorées par rapport aux catalyseurs à base de nickel de l'art antérieur. Plus précisément, la présente invention propose un procédé de préparation d'un support alumine ainsi que la préparation d'un catalyseur, sur ce support alumine, et un procédé

25 d'hydrogénation sélective mettant en oeuvre ledit catalyseur conduisant à des performances catalytiques améliorées dudit catalyseur.

La présente invention concerne des catalyseurs comprenant du nickel sur un support alumine. Le support alumine présente à l'état calciné un

30 diffractogramme obtenu par diffractométrie de rayons X comprenant des raies qui correspondent aux distances interréticulaires et aux intensités relatives suivantes :

5

10

Distances interréculaires d ( $10^{-10}$ m)	Intensités relatives I/I <sub>0</sub> (en %)
5,03 à 5,22	1-5
4,56 à 4,60	1-10
4,06 à 4,10	1-5
2,80 à 2,85	5-20
2,73	15-35
2,60	5-10
2,43	35-40
2,29	30-40
1,99	60-95
1,95	25-50
1,79	1-10
1,53	5-10
1,51	5-10
1,41	40-60
1,39	100
1,23 à 1,26	1-5
1,14	5-10
1,11	1-5
1,04	1-5
1,00	5-10
0,97	1-5

Seules les raies dont l'intensité relative est supérieure ou égale à 1% sont considérées.

Dans tout le texte, les distances interréticulaires sont données avec une  
15 précision de + ou -  $0,01 \cdot 10^{-10}$  m.

Selon un mode préféré, le support alumine présente à l'état calciné un diffractogramme comprenant uniquement des raies qui correspondent aux distances interréticulaires et aux intensités relatives suivantes :

Distances interréticulaires d ( $10^{-10}$ m)	Intensité relative I/I <sub>0</sub> (en %)
5,41 à 5,47	0-5
5,03 à 5,22	1-5
4,56 à 4,60	1-10
4,06 à 4,10	1-5
2,86 à 2,88	5-20
2,80 à 2,85	0-15
2,73	15-35
2,60	5-10
2,43	35-40
2,29	30-40
1,99	60-95
1,95	25-50
1,92	0-20
1,79	1-10
1,53	5-10
1,51	5-10
1,45	0-10
1,43	0-10
1,41	40-60
1,39	100
1,23 à 1,26	1-5
1,14	5-10
1,11	1-5
1,04	1-5
1,00	5-10
0,97	1-5

Le diffractogramme est caractéristique de la structure spécifique du support du catalyseur selon l'invention. Le support alumine peut comprendre des impuretés et des additifs tant que le diffractogramme reste tel que décrit ci

5 dessus. Par exemple, le support peut comprendre des oxydes inorganiques tels que les oxydes de métaux des groupes IIA, IIIB, IVB, IIB, IIIA, IVA selon la classification CAS, de préférence la silice, le dioxyde de titane, le dioxyde de zirconium, l'oxyde de zinc, l'oxyde de magnésium et l'oxyde de calcium.

La teneur en cation des colonnes IIA, IIIB, IVB, IIB, IIIA, IVA est de préférence comprise entre 0,01 et 30 % en poids, de préférence entre 0,01 et 10 % en poids, de façon encore plus préférée entre 0,03 et 1,5% en poids. S'il est présent dans le catalyseur, la teneur en métal du groupe IB peut être  
5 comprise entre 1 à 10 000 ppm poids par rapport au support.

La teneur maximale en oxydes autres que l'alumine dans le support dépend des oxydes présents. Elle peut être déterminée par le diffractogramme puisqu'à un changement de structure est associé un changement de  
10 diffractogramme. En général, la teneur en tels oxydes sera inférieure à 50%, de préférence 30%, de manière très préférée 15% poids par rapport à la masse du support.

Selon l'invention, le support poreux se présente avantageusement sous  
15 forme de billes, de trilobes, d'extrudés, de pastilles, ou d'agglomérats irréguliers et non sphériques dont la forme spécifique peut résulter d'une étape de concassage. De manière très avantageuse, ledit support se présente sous forme de billes ou d'extrudés. De manière encore plus avantageuse, ledit support se présente sous forme de billes.

20

Le volume poreux du support est généralement compris entre 0,1 et 1,5 cm<sup>3</sup>/g, de préférence compris entre 0,5 et 1 cm<sup>3</sup>/g.

La surface spécifique du support poreux est comprise entre 30 et  
25 130 m<sup>2</sup>/g, de manière préférée entre 50 et 100 m<sup>2</sup>/g, de manière très préférée entre 60 et 80 m<sup>2</sup>/g.

La teneur en nickel dans le catalyseur est généralement comprise entre 1 et 50 % poids, de façon préférée entre 5 et 30 % poids.

30

Le diffractogramme du catalyseur sous forme oxyde présente donc, en plus des raies caractéristiques du support, les raies caractéristiques du nickel,



sous forme oxyde, ou sous une forme ou il se trouve en combinaison avec d'autres composés (nitrate de nickel, chlorate de nickel, formiate de nickel). L'homme du métier se reportera aux tables ICDD (International Center for Diffraction Data) pour connaître les positions de ces raies, pour chacun des composés nommé ci-dessus. Par exemple, les positions des raies de l'oxyde de nickel, NiO, sont reportées dans les tables 00-047-1049 ou 01-071-1179. Elles sont les suivantes reportées en  $d$  ( $10^{-10}\text{m}$ ) : 2,41, 2,09, 1,48, 1,25, 1,21, 1,04, 0,96, 0,93, 0,85, 0,80. Les positions des raies des composés du nitrate de nickel  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_y$ ,  $x\text{H}_2\text{O}$  ( $x$  compris entre 2 et 8,  $y$  compris entre 0 et 4), des composés du formiate de nickel  $\text{Ni}(\text{CH}_2\text{O})_2$ ,  $x\text{H}_2\text{O}$  ( $x$  compris entre 0 et 2) sont données dans les tables ICDD correspondantes.

Le catalyseur peut également se présenter sous forme réduite et passivée à l'air. Dans ce cas le diffractogramme du catalyseur peut présenter, en plus des raies citées ci-dessus, les raies caractéristiques du nickel sous forme réduite. Les positions des raies du nickel, Ni, sont par exemple reportées dans la table 00-004-0850. Elles sont les suivantes reportées en  $d(10^{-10}\text{m})$  : 2,03, 1,76, 1,25, 1,06, 1,02, 0,88, 0,81, 0,79.

Le catalyseur peut se présenter sous une forme passivée avec des composés soufrés selon des méthodes connues de l'homme du métier et notamment, à titre d'exemple selon l'une des méthodes décrites dans un des brevets EP466567(B1), US5153163, FR2676184, WO 2004098774.

Dans ce cas, le diffractogramme aux rayons X du catalyseur peut également présenter en plus des raies énoncées ci-dessus, des raies caractéristiques du nickel sous forme sulfure. Les positions des raies des composés sulfures de nickel  $\text{Ni}_x\text{S}_y$  ( $x$  compris entre 1 et 9,  $y$  compris entre 1 et 8) sont données dans les tables ICDD correspondantes.

## PRÉPARATION DU SUPPORT

Selon une première variante les supports selon l'invention sont des agglomérés d'alumine se présentant sous forme de billes. Selon cette première  
5 variante la préparation du support comprend les étapes suivantes :

s1) déshydratation par calcination flash d'un hydroxyde ou d'un oxyhydroxyde d'aluminium, préférentiellement de l'hydrargillite, pour obtenir une poudre d'alumine active;

La calcination flash est un chauffage intense et rapide qui conduit à une  
10 déshydratation brutale d'un hydroxyde d'aluminium (hydrargillite, gibbsite ou bayerite) ou d'un oxyhydroxyde d'aluminium (boehmite ou diaspore), à l'aide d'un courant de gaz chaud permettant d'éliminer et d'entraîner très rapidement l'eau évaporée. La température est comprise entre 400 et 1200°C, de préférence entre 600°C et 900°C et la durée est comprise entre une fraction de  
15 seconde et 5 secondes, de préférence entre 0,1 seconde et 4 secondes. Comme composé de départ, on utilise préférentiellement de l'hydrargillite. L'expérience montre que ce composé est le plus favorable pour l'obtention d'un produit final ayant les propriétés recherchées. De plus, il est relativement bon marché.

20 Généralement, la poudre d'alumine active obtenue après la déshydratation de l'hydroxyde ou oxyhydroxyde d'aluminium est broyée.

Généralement, la poudre d'alumine active obtenue après la déshydratation de l'hydroxyde ou de l'oxyhydroxyde d'aluminium est lavée avec de l'eau ou une solution aqueuse acide.

25 s2) mise en forme de ladite poudre d'alumine active de manière à obtenir des billes d'une densité de remplissage en cru comprise entre 500 et 1100 kg/m<sup>3</sup>, préférentiellement incluse entre 700 et 950 kg/m<sup>3</sup>, et d'un diamètre compris majoritairement entre 0,8 et 10 mm, préférentiellement entre 1 et 5 mm;

La mise en forme de ladite poudre d'alumine active de manière à obtenir des billes, nommée granulation, est généralement réalisée au moyen d'une technologie tournante comme un drageoir tournant ou un tambour tournant. Ces procédés permettent d'obtenir des billes de diamètre et de répartitions de pores contrôlées, ces dimensions et ces répartitions étant, en général, créées pendant l'étape d'agglomération. La porosité peut être créée par différents moyens, comme le choix de la granulométrie de la poudre d'alumine ou l'agglomération de plusieurs poudres d'alumine de différentes granulométries. Une autre méthode consiste à mélanger à la poudre d'alumine, avant ou pendant l'étape d'agglomération, un ou des composés, appelés porogènes, disparaissant par chauffage et créant ainsi une porosité dans les billes. Comme composés porogènes utilisés, on peut citer, à titre d'exemple, la farine de bois, le charbon de bois, le soufre, des goudrons, des matières plastiques ou émulsions de matières plastiques telles que le polychlorure de vinyle, des alcools polyvinyliques, la naphthaline ou analogues. La quantité de composés porogènes ajoutés est déterminée par le volume désiré.

Lors de la mise en forme de ladite poudre d'alumine, on lui ajoute généralement un ou des matériaux porogènes disparaissant par chauffage. Lesdits matériaux porogènes sont sélectionnés dans le groupe constitué par la farine de bois, le charbon de bois, le soufre, les goudrons, les matières plastiques, les émulsions de matières plastiques, les alcools polyvinyliques et la naphthaline.

s3) traitement thermique à une température comprise entre 200 et 1200 °C, de préférence entre 400 et 900°C desdites billes de manière à leur procurer une surface spécifique comprise entre 50 et 420 m<sup>2</sup>/g,

s4) traitement hydrothermal desdites billes par imprégnation avec de l'eau ou une solution aqueuse préférentiellement acide, puis séjour dans un autoclave à une température comprise entre 100 et 300°C, de préférence entre 150 et 250°C.

- Le traitement hydrothermal est généralement conduit à une température de 100 à 300°C, préférentiellement de 150 à 250°C, pendant une durée supérieure à 45 minutes, préférentiellement de 1 à 24 heures, très préférentiellement de 1,5 à 12 heures. Le traitement hydrothermal est
- 5 généralement effectué à l'aide d'une solution aqueuse acide comprenant un ou plusieurs acides minéraux et/ou organiques de préférence l'acide nitrique, l'acide chlorhydrique, l'acide perchlorique, l'acide sulfurique, les acides faibles dont la solution a un pH inférieur à 4 comme l'acide acétique ou l'acide formique. Généralement, ladite solution aqueuse acide comprend également un
- 10 ou plusieurs composés pouvant libérer des anions capables de se combiner avec les ions aluminium, de préférence les composés comprenant un ion nitrate (comme le nitrate d'aluminium), chlorure, sulfate, perchlorate, chloroacétate, trichloroacétate, bromoacétate, dibromoacétate, et les anions de formule générale : R-COO comme les formiates et les acétates.
- 15 s5) calcination des agglomérés ainsi obtenus à une température comprise entre 850 et 1100°C, préférentiellement entre 875 et 1075°C.

Cette calcination est généralement réalisée afin d'obtenir une surface spécifique du support comprise entre 30 et 130 m<sup>2</sup>/g et d'obtenir le diffractogramme de rayons X désiré.

20

Selon une deuxième variante les supports selon l'invention sont des agglomérés d'alumine se présentant sous forme de matériaux extrudés. Selon cette deuxième variante la préparation du support comprend les étapes suivantes:

- 25 s1) malaxage et extrusion d'un matériau à base d'alumine pour le mettre en forme;

Généralement, ledit matériau à base d'alumine est de l'hydrargillite déshydratée. Le matériau à base d'alumine peut aussi généralement être issu

de la précipitation de boehmite, pseudo-boehmite ou de bayerite, ou d'un mélange de tels matériaux.

Lors de la mise en forme dudit matériau à base d'alumine, on lui ajoute généralement un ou des matériaux porogènes disparaissant par chauffage.

- 5 Lesdits matériaux porogènes sont sélectionnés dans le groupe constitué par la farine de bois, le charbon de bois, le soufre, les goudrons, les matières plastiques, les émulsions de matières plastiques, les alcools polyvinyliques et la naphthaline.

- 10 s2) traitement thermique à une température comprise entre 200 et 1200 °C des matériaux extrudés ainsi obtenus, de manière à leur procurer une surface spécifique comprise entre 50 et 420 m<sup>2</sup>/g ;

- 15 s3) traitement hydrothermal desdits matériaux extrudés, par imprégnation avec de l'eau ou une solution aqueuse préférentiellement acide, puis séjour dans un autoclave à une température comprise entre 100 et 300°C, de préférence entre 150 et 250°C.

- 20 Le traitement hydrothermal est généralement conduit à une température de 100 à 300°C, préférentiellement de 150 à 250°C, pendant une durée supérieure à 45 minutes, préférentiellement de 1 à 24 heures, très préférentiellement de 1,5 à 12 heures. Le traitement hydrothermal est généralement effectué à l'aide d'une solution aqueuse acide comprenant un ou plusieurs acides minéraux et/ou organiques de préférence l'acide nitrique, l'acide chlorhydrique, l'acide perchlorique, l'acide sulfurique, les acides faibles dont la solution a un pH inférieur à 4 comme l'acide acétique ou l'acide formique. Généralement, ladite solution aqueuse acide comprend également un
- 25 ou plusieurs composés pouvant libérer des anions capables de se combiner avec les ions aluminium, de préférence les composés comprenant un ion nitrate (comme le nitrate d'aluminium), chlorure, sulfate, perchlorate, chloroacétate, trichloroacétate, bromoacétate, dibromoacétate, et les anions de formule générale : R-COO comme les formiates et les acétates.

s4) calcination des agglomérés ainsi obtenus à une température comprise entre 850 et 1100°C, préférentiellement entre 875 et 1075°C.

Cette calcination est généralement réalisée afin d'obtenir une surface spécifique du support comprise entre 30 et 130 m<sup>2</sup>/g et d'obtenir le  
5 diffractogramme de rayons X désiré.

### PRÉPARATION DES CATALYSEURS

Les catalyseurs sont préparés par toute méthode connue de l'homme du  
10 métier.

#### c1) Préparation d'une solution comprenant le nickel

Le sel précurseur du nickel est généralement sélectionné dans le groupe constitué par le chlorure de nickel, le nitrate de nickel et le sulfate de nickel. De  
15 manière très préférée, le sel précurseur du nickel est le nitrate de nickel. La solution est préparée par mise en solution du précurseur de nickel à une concentration comprise entre 0 et la limite de solubilité du précurseur utilisé. La concentration est ajustée selon la teneur massique en nickel voulue sur le catalyseur.

#### 20 c2) Imprégnation de la solution sur le support alumine

L'imprégnation du support alumine peut être réalisée par imprégnation à sec ou en excès, en mode statique ou dynamique. L'imprégnation peut être réalisée en une ou plusieurs imprégnations successives.

#### c3) Séchage du catalyseur

25 Le catalyseur imprégné est généralement séché afin d'éliminer toute ou une partie de l'eau introduite lors de l'imprégnation, de préférence à une température comprise entre 50 et 250°C, de manière plus préférée entre 70°C et 200°C. Le séchage est effectué sous air, ou sous atmosphère inerte (azote par exemple).

#### c4) Calcination du catalyseur

Le catalyseur est ensuite généralement calciné sous air. La température de calcination est généralement comprise entre 250°C et 900°C, de préférence comprise entre environ 300°C et environ 500°C. La durée de calcination est  
5 généralement comprise entre 0,5 heures et 5 heures.

#### c5) Activation par réduction du catalyseur obtenu à l'étape précédente (étape optionnelle)

Le catalyseur obtenu à l'issue de l'étape c3) ou c4) est généralement réduit. Cette étape est de préférence réalisée en présence d'un gaz réducteur,  
10 de préférence au moyen d'hydrogène gazeux in-situ, c'est-à-dire dans le réacteur où est réalisée la transformation catalytique. De manière préférée, cette étape est effectuée à une température comprise entre 100°C et 600 °C, de manière encore plus préférée entre 200°C et 500°C.

#### c5') Passivation-Activation (étape optionnelle)

Selon une variante, les catalyseurs nickel sont passivés à l'issue de l'étape c3) ou c4) par le soufre par toute méthode connue de l'homme du métier. A titre d'exemple, les catalyseurs à base de nickel peuvent être activés ex-situ selon l'une des méthode décrites dans les brevet EP466567(B1), US5153163 et FR2676184. Le catalyseur est ensuite généralement réduit de  
15 20 préférence au moyen d'hydrogène gazeux à une température comprise entre 100°C et 400 °C, de manière encore plus préférée entre 150°C et 350°C.

Selon une variante décrite dans le brevet US 5153163, les catalyseurs nickel sont passivés à l'issue de l'étape c3) ou c4) par le soufre. Un volume  
25 d'une solution aqueuse qui correspond au volume poreux du catalyseur à imprégner, et contenant du di-éthanol di-sulfure (DEODS) et de l'acide formique peut être préparée. La quantité en soufre introduite est généralement ajustée de façon à introduire en moyenne entre 0,25 et 0,35 de préférence 0,3 moles de soufre par mole de nickel en surface des particules de nickel. Cette solution  
30 est ensuite imprégnée sur le catalyseur obtenu. Le catalyseur est ensuite

généralement soumis à un traitement thermique à une température comprise entre 100 et 250°C pendant une durée comprise entre 0,5 et 1,5 heures.

5 Selon une autre variante de préparation du catalyseur, le catalyseur est préparé en plusieurs imprégnations.

Pour les catalyseurs préparés en deux imprégnations, les enchaînements peuvent être les suivants :

- Imprégnation n°1 – Séchage - Imprégnation n°2 – Séchage – Calcination

10 - Imprégnation n°1 – Séchage – Calcination - Imprégnation n°2 – Séchage – Calcination

L'invention concerne aussi le catalyseur obtenu à partir des procédés de préparation de catalyseur décrits dans la présente invention.

## 15 CARACTÉRISATION DU SUPPORT

Les diagrammes des différents supports ont été enregistrés sur un diffractomètre (X'PERT'Pro de PANalytical) en géométrie Bragg-Brentano, équipé d'un tube de cuivre (1,54 Å), d'un compteur proportionnel et de fentes à  
20 ouverture variable en fonction de  $2\theta$ . La surface d'échantillon irradié est de 10x10mm, le pas d'échantillonnage de  $0,05^\circ 2\theta$ , le temps par pas de 5 à 15s.

Après enregistrement, les intensités ont été corrigées et transformées en intensités à volume irradié constant.

25 La mesure des positions, intensités relatives et largeurs des raies diffractées ont été déterminées par modélisation complète des diffractogrammes à l'aide de fonctions analytiques de type pseudo-Voigt symétriques, de rapport Gaussienne-Lorentzienne fixé à 0.6.

Les positions, les intensités et les largeurs des fonctions ont été affinées pour ajuster les profils calculés aux raies expérimentales.

30 Les paramètres affinés des raies calculées qualifient les raies expérimentales :

- positions (distances interréticulaires)



- intensité
- FWHM (*full width at half the maximum*, largeur à mi-hauteur)

5            Un fond de diffusion linéaire a été ajusté en même temps que les profils de raies. Certaines raies extrêmement larges et peu intenses, indispensables à la qualité de l'affinement du diagramme expérimental mais manifestement non définies ont été considérées comme un supplément de fond de diffusion.

10           Les intensités relatives reportées ici sont exprimées en pourcentage de la hauteur de la raie la plus intense ( $d=1,39\text{\AA}$ ), au dessus du fond de diffusion.

             Les largeurs de raies sont qualifiées (fine (F), normale (N), large (L), très large (TL)) selon la gamme de largeur à mi hauteur (FWHM) du profil calculé pour chaque raie expérimentale. Les largeurs exprimées en 2 theta sont dépendantes de l'appareillage utilisé pour l'analyse et de la longueur d'onde utilisée pour l'analyse. Par contre, la qualification des raies (fine (F), normale (N), large (L), très large (TL)) déduite de ces valeurs est valable quel que soit le type d'appareil et les conditions d'analyse utilisées. Le classement relatif des raies, par rapport à leur largeur à mi-hauteur, les unes par rapport aux autres est valable quel que soit le type d'appareil et les conditions d'analyse utilisées.

La qualification des largeurs de raie est donnée ci dessous :

Largeur de raie mesurée à mi-hauteur, dans nos conditions d'analyse (en degré 2 theta)	Qualification de la largeur de raies
<0,7	Fine (F)
0,7 – 1,0	Normale (N)
1 – 1,8	Large (L)
1,8 – 3	Très Large (TL)

Pour les catalyseur selon l'invention, comprenant du nickel sur un support oxyde d'aluminium, le support d'oxyde d'aluminium présente généralement à l'état calciné un diffractogramme obtenu par diffractométrie de rayons X comprenant des raies qui correspondent aux distances interréticulaires, aux intensités relatives et aux largeurs de raie suivantes:

Distances interréticulaires $d$ ( $10^{-10}$ m)	Intensités relatives $I/I_0$ (en %)	Largeur de raie
5,03 à 5,22	1-5	N à TL
4,56 à 4,60	1-10	F à TL
4,06 à 4,10	1-5	N à L
2,80 à 2,85	5-20	TL
2,73	15-35	N
2,60	5-10	L
2,43	35-40	TL
2,29	30-40	N
1,99	60-95	N
1,95	25-50	F à N
1,79	1-10	N à TL
1,53	5-10	N à L
1,51	5-10	L à TL
1,41	40-60	N à L
1,39	100	N
1,23 à 1,26	1-5	TL
1,14	5-10	N à L
1,11	1-5	L
1,04	1-5	TL
1,00	5-10	TL
0,97	1-5	L à TL

Selon un mode préféré, le support alumine présente à l'état calciné un diffractogramme comprenant uniquement des raies qui correspondent aux distances interréticulaires, aux intensités relatives et aux largeurs de raie suivantes :

Distances interréticulaires d (10 <sup>-10</sup> m)	Intensité relative I/I <sub>0</sub> (en %)	Largeur de raie
5,41 à 5,47	0-5	N
5,03 à 5,22	1-5	N à TL
4,56 à 4,60	1-10	F à TL
4,06 à 4,10	1-5	N à L
2,86 à 2,88	5-20	F à N
2,80 à 2,85	0-15	TL
2,73	15-35	N
2,60	5-10	L
2,43	35-40	TL
2,29	30-40	N
1,99	60-95	N
1,95	25-50	F à N
1,92	0-20	N à TL
1,79	1-10	N à L
1,53	5-10	N
1,51	5-10	L à TL
1,45	0-10	L
1,43	0-10	N
1,41	40-60	N à L
1,39	100	N
1,23 à 1,26	1-5	TL
1,14	5-10	N à L
1,11	1-5	L
1,04	1-5	TL
1,00	5-10	TL
0,97	1-5	L à TL

Par ailleurs, le rapport des intensités relatives aux distances interréticulaires respectives de  $1,99 \cdot 10^{-10}$  m et  $1,95 \cdot 10^{-10}$  m est tel que :

- 5  $(I/I_0)_{1,99}/(I/I_0)_{1,95}$  est compris entre 1,2 et 3,8, de préférence entre 1,5 et 2,5.

#### UTILISATION DU CATALYSEUR SELON L'INVENTION

- 10 Le catalyseur selon l'invention peut être utilisé dans les procédés faisant intervenir une transformation de composés organiques. Ainsi, le catalyseur

selon l'invention peut être utilisé dans les procédés comprenant des réactions d'hydrogénation des composés comportant des fonctions aromatiques, cétones, aldéhydes, acides ou nitro, l'hydrogénation du monoxyde de carbone en alcools C1-C6, en méthanol ou en diméthyl-éther, les réactions d'isomérisation ou  
5 d'hydro-isomérisation, d'hydrogénolyse, et d'une manière générale les réactions faisant intervenir des coupures ou des formations de liaisons carbone-carbone.

Les conditions opératoires généralement utilisées pour ces réactions sont les suivantes: une température comprise entre 0°C et 500°C, de préférence entre 25 et 350°C, une pression comprise entre 0,1 et 20 MPa, de  
10 préférence entre 0,1 et 10 MPa, une vitesse volumique horaire (V.V.H.) comprise entre 0,1 et 50 h<sup>-1</sup>, de préférence entre 0,5 et 20 h<sup>-1</sup> pour une charge liquide; et entre 500 et 30 000 h<sup>-1</sup>, de préférence entre 500 et 15 000 h<sup>-1</sup> pour une charge gazeuse. Lorsque de l'hydrogène est présent, le rapport molaire hydrogène sur charge est compris entre 1 et 500 litres par litre, de préférence  
15 entre 10 et 150 litres par litre.

La mise en oeuvre du catalyseur selon l'invention et les conditions de son utilisation doivent être adaptées par l'utilisateur à la réaction et à la technologie utilisée.

20 Le catalyseur selon l'invention peut aussi être utilisé dans les réactions d'hydrogénation des composés comportant des fonctions acétyléniques, diéniques, oléfiniques.

L'invention concerne aussi le procédé d'hydrogénation sélective par mise  
25 en contact d'une charge sur le catalyseur selon l'invention ou sur le catalyseur préparé selon l'invention, ladite charge étant sélectionnée dans le groupe constitué par les coupes C3 de vapocraquage, les coupes C4 de vapocraquage, les coupes C5 de vapocraquage et les essences de vapocraquage appelée aussi essences de pyrolyse.

30 Selon une application préférée, les catalyseurs selon l'invention sont mis en oeuvre pour les réactions d'hydrogénation sélective des coupes poly-

insaturées d'hydrocarbures issues de vapocraquage et/ou de craquage catalytique, de préférence des coupes poly-insaturées d'hydrocarbures issues du vapocraquage.

## 5 Hydrogénation des coupes C3 à C5

Les procédés de conversion des hydrocarbures tels que le vapocraquage ou le craquage catalytique sont opérés à haute température et produisent une grande variété de molécules insaturées telles que l'éthylène, le propylène, les butènes linéaires, l'isobutène, les pentènes ainsi que des molécules insaturées contenant jusqu'à environ 15 atomes de carbone.

En parallèle sont également formés des composés polyinsaturés : acétylène, propadiène et méthylacétylène (ou propyne), 1-2 et 1-3 butadiène, vinylacétylène et éthylacétylène, et d'autres composés polyinsaturés dont le point d'ébullition correspond à la fraction essence C5+.

Tous ces composés polyinsaturés doivent être éliminés pour permettre l'utilisation de ces différentes coupes dans les procédés de pétrochimie tels que les unités de polymérisation.

Ainsi, par exemple, la coupe C3 de vapocraquage peut avoir la composition moyenne suivante : de l'ordre de 90% poids propylène, de l'ordre de 3 à 8% poids de propadiène et méthylacétylène, le reste étant essentiellement du propane. Dans certaines coupes C3, entre 0,1 et 2% poids de C2 et de C4 peut aussi être présent. Les spécifications concernant les concentrations de ces composés polyinsaturés pour les unités de pétrochimie et de polymérisation sont très basses : 20-30 ppm poids de MAPD (MéthylAcétylène et PropaDiène) pour le propylène qualité chimique et moins de 10 ppm poids voire jusqu'à 1 ppm poids pour la qualité « polymérisation ».

Une coupe C4 de vapocraquage présente par exemple la composition molaire moyenne suivante : 1 % de butane, 46,5% de butène, 51% de butadiène, 1,3% de VinylAcétylène (VAC) et 0,2% de butyne. Dans certaines coupes C4, entre 0,1 et 2% poids de C3 et de C5 peut aussi être présent. Là encore les spécifications sont sévères : teneur en dioléfines strictement

inférieure à 10 ppm poids pour une coupe C4 qui sera utilisée en pétrochimie ou polymérisation.

Une coupe C5 de vapocraquage présente par exemple la composition moyenne en masse suivante : 21% de pentanes, 45% de pentènes, 34% de pentadiènes.

Le procédé d'hydrogénation sélective s'est progressivement imposé pour éliminer les composés polyinsaturés des coupes pétrolières C3 à C5 citées car ce procédé permet la conversion des composés les plus insaturés vers les alcènes correspondants en évitant la saturation totale et donc la formation des alcanes correspondant.

L'hydrogénation sélective peut être réalisée en phase gaz ou liquide, de préférence en phase liquide. En effet, une réaction en phase liquide permet d'abaisser le coût énergétique et d'augmenter la durée de cycle des catalyseurs.

Pour une réaction en phase liquide, la pression est généralement comprise entre 1 et 3 MPa, la température entre 2 et 50°C et le ratio molaire hydrogène/(composés polyinsaturés à hydrogéner) entre 0,1 et 4, de préférence entre 1 et 2.

Pour une réaction d'hydrogénation en phase gazeuse, la pression est généralement comprise entre 1 et 3 MPa, la température entre 40 et 120°C et le ratio molaire hydrogène/(composés polyinsaturés à hydrogéner) entre 0,1 et 4, de préférence entre 1 et 2.

#### Hydrogénation des essences de vapocraquage

Le vapocraquage produit principalement de l'éthylène, du propylène, une coupe C4 ainsi que de l'essence de vapocraquage appelée aussi essence de pyrolyse.

Selon un autre mode préféré, la charge est une essence de pyrolyse. L'essence de pyrolyse correspond à une coupe dont la température d'ébullition est généralement comprise entre 0°C et 250°C, de préférence entre 10°C et

220°C. Cette charge comprend généralement la coupe C5-C12 avec des traces de C3, C4, C13, C14, C15 (par exemple entre 0,1 à 3% poids pour chacune de ces coupes).

- 5 Par exemple, une coupe C5-200°C a généralement une composition en % poids suivante:
- Paraffines 8 – 12
  - Aromatiques 58 – 62
  - Mono-oléfines 8 – 10
  - 10 Dioléfines 18 – 22
  - Soufre 20 - 300 ppm

- L'hydrogénation sélective d'une essence de pyrolyse consiste à mettre en contact la charge à traiter avec de l'hydrogène introduit en excès dans un ou
- 15 plusieurs réacteurs contenant le catalyseur d'hydrogénation.

- Le débit d'hydrogène est ajusté afin d'en disposer en quantité suffisante pour hydrogéner théoriquement l'ensemble des dioléfines, des acétyléniques et des alkényl aromatiques et de maintenir un excès d'hydrogène en sortie de réacteur. Afin de limiter le gradient de température dans le réacteur, il peut être
- 20 avantageux de recycler une fraction de l'effluent à l'entrée et/ou au milieu du réacteur.

- Dans le cas d'une hydrogénation sélective d'essence de pyrolyse, le ratio molaire hydrogène/(composés polyinsaturés à hydrogéner) est généralement compris entre 1 et 2, la température est généralement comprise entre 40°C et
- 25 200°C, de préférence entre 50 et 180°C, la vitesse horaire spatiale (correspondant au volume d'hydrocarbure par volume de catalyseur et par heure) est comprise généralement entre 0,5 h<sup>-1</sup> et 10 h<sup>-1</sup>, de préférence entre 1 h<sup>-1</sup> et 5 h<sup>-1</sup> et la pression est généralement comprise entre 1,0 MPa et 6,5 MPa, de préférence entre 2,0 MPa et 3,5 MPa.

## EXEMPLE

### Exemple 1: Catalyseur A (selon l'invention)

Le support du catalyseur A est préparé selon la première variante du mode de préparation du support. Les étapes de préparation du support du catalyseur A se présentant sous forme de billes sont les suivantes:

s1) déshydratation par calcination flash d'hydrargillite afin d'obtenir une poudre d'alumine active. Un courant de gaz chaud permet d'éliminer et d'entraîner très rapidement l'eau évaporée. La température est fixée à 800°C et le temps de contact du matériau à déshydrater avec les gaz est de 1 seconde. La poudre d'alumine active obtenue est broyée puis est lavée avec de l'eau.

s2) mise en forme de ladite poudre d'alumine active de manière à obtenir des billes d'une densité de remplissage en cru de 785 kg/m<sup>3</sup> et d'un diamètre compris majoritairement entre 2 et 4 mm.

La mise en forme de ladite poudre d'alumine active de manière à obtenir des billes, nommée granulation, est réalisée au moyen d'un drageoir tournant.

s3) traitement thermique à 720°C desdites billes de manière à leur procurer une surface spécifique de 200 m<sup>2</sup>/g.

s4) traitement hydrothermal desdites billes par imprégnation avec une solution aqueuse acide. Le traitement hydrothermal est conduit à une température de 200°C durant 6,5 heures, dans un autoclave à panier rotatif, et la solution d'imprégnation est une solution aqueuse acide comprenant du nitrate d'aluminium.

s5) calcination des agglomérés ainsi obtenus à une température de 950°C pendant 2 heures. Les agglomérés obtenus présentent une surface spécifique de 67 m<sup>2</sup>/g.



La signature DRX du support préparé est la suivante :

d (Å) +/- 0.01	I/Io (%)	largeur de raies
5,18	3	TL
4,58	4	TL
4,09	1	L
2,81	14	TL
2,73	17	N
2,61	7	L
2,43	35	TL
2,29	31	N
1,99	73	N
1,95	38	N
1,79	5	TL
1,53	6	L
1,51	6	L
1,41	41	N
1,39	100	N
1,26	3	TL
1,14	7	L
1,11	1	L
1,04	5	TL
1,00	8	TL
0,97	3	TL

Une solution aqueuse de nitrate de nickel  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  est préparée à 25°C  
 5 par dilution de 49,5 g de nitrate de nickel hexahydraté dans de l'eau  
 déminéralisée à un volume qui correspond au volume poreux du support  
 alumine. Cette solution est ensuite imprégnée sur 100 grammes du support  
 alumine préparé.

Le catalyseur A obtenu est séché sous air à 120°C, puis est calciné  
 10 pendant 2 heures à 450°C sous air. Le catalyseur A contient 10 % poids de  
 Nickel.

#### Exemple 2: Catalyseur B (non conforme)

Le support du catalyseur B est préparé selon la première variante du  
 15 mode de préparation du support. Les conditions opératoires et la méthode de  
 préparation du support sont les mêmes à celles mise en oeuvre dans l'exemple

1 hormis la calcination de l'étape s5) qui est réalisée à 650°C pendant 2 heures. Elle procure aux agglomérés une surface spécifique de 142 m<sup>2</sup>/g.

La signature DRX du support préparé est la suivante :

5

d (Å) +/- 0.01	I/I <sub>0</sub> (%)	largeur de raies
4,55	7	TL
2,73	19	TL
2,41	49	TL
2,28	23	F
2,12	8	TL
1,99	54	L
1,95	31	N
1,52	14	TL
1,41	22	TL
1,39	100	L

Une solution aqueuse de nitrate de nickel Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> est préparée à 25°C par dilution de 75,4 g de nitrate de nickel hexahydraté dans de l'eau déminéralisée à un volume qui correspond au volume poreux du support alumine préparé.

10 Cette solution est ensuite imprégnée sur 100 grammes du support préparé.

Le catalyseur B obtenu est séché sous air à 120°C, puis est calciné pendant 2 heures à 450°C sous air. Le catalyseur B contient 15 % poids de nickel.

15

### Exemple 3: Catalyseur C (selon l'invention)

Comme décrit dans le brevet US 5153163 un volume d'une solution aqueuse qui correspond au volume poreux du catalyseur à imprégner, et contenant 1,7 g de di-éthanol di-sulfure (DEODS) et 10,2 g d'acide formique est préparée. La quantité en soufre introduite est ajustée de façon à introduire en moyenne 0,3 moles de soufre par mole de nickel en surface des particules de nickel. Cette solution est ensuite imprégnée sur 100 g du catalyseur A. Le

20

catalyseur est ensuite soumis à un traitement thermique à 150°C pendant 1 heure. Le catalyseur C ainsi préparé contient 10 % poids de Ni et 0,7 % poids de soufre.

5 Exemple 5: Catalyseur D (non conforme)

Comme décrit dans le brevet US 5153163, un volume d'une solution aqueuse qui correspond au volume poreux du catalyseur à imprégner, et contenant 3,6 g de di-éthanol di-sulfure (DEODS) et 15,6 g d'acide formique est  
10 préparée. La quantité en soufre introduite est ajustée de façon à introduire en moyenne 0,3 moles de S par mole de nickel en surface des particules de nickel. Cette solution est ensuite imprégnée sur 100 g du catalyseur B. Le catalyseur est ensuite soumis à un traitement thermique à 150°C pendant 1 heure. Le catalyseur D ainsi préparé contient 15 % poids de Ni et 1,4 % poids de soufre.

15

Exemple 6: Test catalytique en hydrogénation d'un mélange styrène isoprène en présence de S.

Avant le test catalytique, les catalyseurs A et B sont traités sous un flux de 1 litre d'hydrogène par heure et par gramme de catalyseur avec une montée  
20 en température de 300°C/h et un palier à 410°C pendant 16 heures.

Avant le test catalytique, les catalyseurs C et D sont traités sous un flux de 1 litre d'hydrogène par heure et par gramme de catalyseur avec une montée en température de 300°C/h et un palier à 300°C pendant 16 heures.

Les catalyseurs sont ensuite soumis à un test d'hydrogénation dans un réacteur discontinu parfaitement agité de type « Grignard ». Pour ce faire, 4 ml  
25 de billes de catalyseur réduit sont fixées à l'abri de l'air dans un panier annulaire situé autour du mobile d'agitation. Les paniers utilisés dans les réacteurs sont de type Robinson Mahonnay.

L'hydrogénation est réalisée en phase liquide.

30 La composition de la charge est la suivante : 8% poids styrène, 8% poids isoprène, 10 ppm de S introduits sous forme de pentanethiol, 100 ppm de S introduits sous forme de thiophène, le solvant étant du n-heptane.

Le test est réalisé sous une pression constante de 3,5 MPa d'hydrogène et à une température de 60 °C. Les produits de la réaction sont analysés par chromatographie en phase gazeuse.

Les activités catalytiques sont exprimées en moles de H<sub>2</sub> consommées par minute et par gramme de nickel et sont reportées dans le tableau 1.

Catalyseur	Activité*
Catalyseur A (conforme)	$7,4.10^{-3}$
Catalyseur B (non conforme)	$4,7.10^{-3}$
Catalyseur C (conforme)	$7,3.10^{-3}$
Catalyseur D (non conforme)	$3,5.10^{-3}$

\* en (moles H<sub>2</sub>)/[min×(gramme de nickel)]

Tableau 1: Activités mesurées en hydrogénation d'un mélange styrène-isoprène en présence de soufre

Les catalyseurs A et C conformes à l'invention sont environ 1,5 à 2 fois plus actifs que les catalyseurs B et D non conformes .

## REVENDECATIONS

5

1. Catalyseur comprenant du nickel sur un support oxyde d'aluminium, ledit support d'oxyde d'aluminium présentant à l'état calciné un diffractogramme obtenu par diffractométrie de rayons X comprenant des raies qui correspondent aux distances interréticulaires  $d$  et aux intensités relatives  $I/I_0$  suivantes :

10

Distances interréticulaires $d$ ( $10^{-10}$ m)	Intensités relatives $I/I_0$ (en %)
5,03 à 5,22	1-5
4,56 à 4,60	1-10
4,06 à 4,10	1-5
2,80 à 2,85	5-20
2,73	15-35
2,60	5-10
2,43	35-40
2,29	30-40
1,99	60-95
1,95	25-50
1,79	1-10
1,53	5-10
1,51	5-10
1,41	40-60
1,39	100
1,23 à 1,26	1-5
1,14	5-10
1,11	1-5
1,04	1-5
1,00	5-10
0,97	1-5

15

2. Catalyseur selon la revendication 1 dans lequel le support d'oxyde d'aluminium présente à l'état calciné un diffractogramme comprenant

uniquement des raies qui correspondent aux distances interréticulaires et aux intensités relatives suivantes :

Distances interréticulaires d ( $10^{-10}$ m)	Intensité relative I/I <sub>0</sub> (en %)
5,41 à 5,47	0-5
5,03 à 5,22	1-5
4,56 à 4,60	1-10
4,06 à 4,10	1-5
2,86 à 2,88	5-20
2,80 à 2,85	5-20
2,73	15-35
2,6	5-10
2,43	35-40
2,29	30-40
1,99	60-95
1,95	25-50
1,92	0-20
1,79	1-10
1,53	5-10
1,51	5-10
1,45	0-10
1,43	0-10
1,41	40-60
1,39	100
1,23 à 1,26	1-5
1,14	5-10
1,11	1-5
1,04	1-5
1	5-10
0,97	1-5

5

3. Catalyseur selon la revendication 1 dans lequel le support d'oxyde d'aluminium présente à l'état calciné un diffractogramme comprenant des raies qui correspondent aux distances interréticulaires, aux intensités relatives et aux largeurs de raie suivantes :

5

10

Distances interréticulaires d ( $10^{-10}$ m)	Intensités relatives I/I <sub>0</sub> (en %)	Largeur de raie
5,03 à 5,22	1-5	N à TL
4,56 à 4,60	1-10	F à TL
4,06 à 4,10	1-5	N à L
2,80 à 2,85	5-20	TL
2,73	15-35	N
2,60	5-10	L
2,43	35-40	TL
2,29	30-40	N
1,99	60-95	N
1,95	25-50	F à N
1,79	1-10	N à TL
1,53	5-10	N à L
1,51	5-10	L à TL
1,41	40-60	N à L
1,39	100	N
1,23 à 1,26	1-5	TL
1,14	5-10	N à L
1,11	1-5	L
1,04	1-5	TL
1,00	5-10	TL
0,97	1-5	L à TL

4. Catalyseur selon la revendication 2 dans lequel le support d'oxyde d'aluminium présente à l'état calciné un diffractogramme comprenant
- 15 uniquement des raies qui correspondent aux distances interréticulaires, aux intensités relatives et aux largeurs de raie suivantes :

Distances interréticulaires d ( $10^{-10}$ m)	Intensité relative I/I <sub>0</sub> (en %)	Largeur de raie
5,41 à 5,47	0-5	N
5,03 à 5,22	1-5	N à TL
4,56 à 4,60	1-10	F à TL
4,06 à 4,10	1-5	N à L
2,86 à 2,88	5-20	F à N
2,80 à 2,85	5-20	TL
2,73	15-35	N
2,60	5-10	L
2,43	35-40	TL
2,29	30-40	N
1,99	60-95	N
1,95	25-50	F à N
1,92	0-20	N à TL
1,79	1-10	N à L
1,53	5-10	N à L
1,51	5-10	L à TL
1,45	0-10	L
1,43	0-10	N
1,41	40-60	N à L
1,39	100	N
1,23 à 1,26	1-5	TL
1,14	5-10	N à L
1,11	1-5	L
1,04	1-5	TL
1,00	5-10	TL
0,97	1-5	L à TL

5. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel la teneur en nickel dans le catalyseur est comprise entre 1 et 50 % poids et la surface spécifique du support est comprise entre 30 et 130 m<sup>2</sup>/g.



6. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel le diffractogramme du catalyseur sous forme oxyde comprend, en plus des raies caractéristiques du support, les raies caractéristiques du nickel, sous forme oxyde, à des distances interréticulaires  $d$  (exprimée en  $10^{-10}\text{m}$ ) de : 2,41, 2,09,  
5 1,48, 1,25, 1,21, 1,04, 0,96, 0,93, 0,85, 0,80.

7. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel le diffractogramme du catalyseur sous forme réduite et passivée à l'air comprend, en plus des raies caractéristiques du support, les raies caractéristiques du  
10 nickel sous forme réduite, à des distances interréticulaires  $d$  (en  $10^{-10}\text{m}$ ) de : 2,03, 1,76, 1,25, 1,06, 1,02, 0,88, 0,81, 0,79.

8. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel le rapport des intensités relatives aux distances interréticulaires respectives de  $1,99 \cdot 10^{-10}\text{ m}$  et  
15  $1,95 \cdot 10^{-10}\text{ m}$  est tel que  $(I/I_0)_{1,99}/(I/I_0)_{1,95}$  est compris entre 1,2 et 3,8.

9. Procédé de préparation du support du catalyseur selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel le support est un aggloméré d'alumine se présentant sous forme de billes, ledit procédé comprenant les étapes suivantes:

20 s1) déshydratation par calcination flash d'un hydroxyde ou d'un oxyhydroxyde d'aluminium pour obtenir une poudre d'alumine active, ladite calcination flash étant un chauffage à l'aide d'un courant de gaz chaud à une température comprise entre 400 et 1200°C pendant une durée comprise entre 0,1 seconde et 5 secondes.

25 s2) mise en forme de ladite poudre d'alumine active de manière à obtenir des billes d'une densité de remplissage en cru comprise entre 500 et 1100 kg/m<sup>3</sup> et d'un diamètre compris majoritairement entre 0,8 et 10 mm,

s3) traitement thermique à une température comprise entre 200 et 1200 °C desdites billes de manière à leur procurer une surface spécifique  
30 comprise entre 50 et 420 m<sup>2</sup>/g,

s4) traitement hydrothermal desdites billes par imprégnation avec de l'eau ou une solution aqueuse, puis séjour dans un autoclave à une température comprise entre 100 et 300°C pendant une durée supérieure à 45 minutes,

- 5           s5) calcination des agglomérés ainsi obtenus à une température comprise entre 850 et 1100°C.

10. Procédé de préparation du support selon la revendication 9 dans lequel la poudre d'alumine active obtenue après la déshydratation de l'hydroxyde ou de l'oxyhydroxyde d'aluminium est broyée.

11. Procédé de préparation du support selon l'une des revendications 9 ou 10 dans lequel la poudre d'alumine active obtenue après la déshydratation de l'hydroxyde ou de l'oxyhydroxyde d'aluminium est lavée avec de l'eau ou une solution aqueuse acide.

12. Procédé de préparation du support du catalyseur selon les revendication 1 à 8 dans lequel le support est un aggloméré d'alumine se présentant sous forme de matériaux extrudés, ledit procédé comprenant les étapes suivantes:

- 20           s1) malaxage et extrusion d'un matériau à base d'alumine pour le mettre en forme ;

s2) traitement thermique à une température comprise entre 200 et 1200 C des matériaux extrudés ainsi obtenus, de manière à leur procurer une surface spécifique comprise entre 50 et 420 m<sup>2</sup>/g ;

- 25           s3) traitement hydrothermal desdits matériaux extrudés, par imprégnation avec de l'eau ou une solution aqueuse, puis séjour dans un autoclave à une température comprise entre 100 et 300°C, pendant une durée supérieure à 45 minutes,

s4) calcination des agglomérés ainsi obtenus à une température comprise entre 850 et 1100°C.

13. Procédé de préparation du support selon la revendication 12 dans lequel ledit matériau à base d'alumine est de l'hydrargillite déshydratée.

14. Procédé de préparation du support selon la revendication 12 dans lequel  
5 ledit matériau à base d'alumine est issu de la précipitation de boehmite, pseudo-boehmite ou de bayerite, ou d'un mélange de tels matériaux.

15. Procédé de préparation du support selon l'une des revendications 9 à 14  
10 dans lequel lors de la mise en forme de ladite poudre d'alumine ou dudit matériau à base d'alumine, on lui ajoute un ou des matériaux porogènes.

16. Procédé de préparation du support selon l'une des revendications 15 dans lequel lesdits matériaux porogènes sont sélectionnés dans le groupe constitué par la farine de bois, le charbon de bois, le soufre, les goudrons, les matières  
15 plastiques, les émulsions de matières plastiques, les alcools polyvinyliques et la naphthaline.

17. Procédé de préparation du support l'une des revendications 9 à 16 dans lequel le traitement hydrothermal est effectué à l'aide d'une solution aqueuse  
20 acide comprenant un ou plusieurs acides minéraux et/ou organiques.

18. Procédé de préparation du support selon la revendication 17 dans lequel le traitement hydrothermal est effectué à l'aide d'une solution aqueuse acide comprenant au moins un acide sélectionné dans le groupe constitué par l'acide  
25 nitrique, l'acide chlorhydrique, l'acide perchlorique, l'acide sulfurique, l'acide acétique et l'acide formique.

19. Procédé d'hydrogénation sélective dans lequel le catalyseur selon l'une des revendications 1 à 9 est mis en contact avec une charge sélectionnée dans le  
30 groupe constitué par les coupes C3 de vapocraquage, les coupes C4 de vapocraquage, les coupes C5 de vapocraquage et les essences de vapocraquage.



# **RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 705812  
FR 0800724

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	FR 2 764 213 A (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 11 décembre 1998 (1998-12-11) * page 8, ligne 10 - ligne 20 * * page 16 - page 17 * * page 14, ligne 15 *	1-19	B01J23/755 B01J21/04 B01J35/00 C10G45/36
D,A	WO 2006/125832 A (REPSOL YPF [ES]; VIC BELLON SEBASTIAN [ES]; MONJAS SERRANO CARLOS [ES]) 30 novembre 2006 (2006-11-30) * page 6, ligne 10 - ligne 20 *	1-19	
A	US 2005/019249 A1 (NOWECK KLAUS [DE] ET AL) 27 janvier 2005 (2005-01-27) * le document en entier *	1-19	
A	WO 2006/040159 A (BASF AG [DE]; HILL THOMAS [DE]; PETERSEN HERMANN [DE]; KONS GERMAIN [D] 20 avril 2006 (2006-04-20) * le document en entier *	1-19	
A	US 5 569 802 A (LUEKEN HANS-GERD DR [DE] ET AL) 29 octobre 1996 (1996-10-29) * le document en entier *	1-19	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
A	US 2006/096891 A1 (STAMIREN DENNIS [US] ET AL) 11 mai 2006 (2006-05-11) * le document en entier *	1-19	B01J C10G C01F
D,A	US 6 437 206 B1 (MEYER GERALD [DE] ET AL) 20 août 2002 (2002-08-20) * le document en entier *	1-19	
D,A	EP 0 576 828 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG [DE] DEGUSSA [DE]) 5 janvier 1994 (1994-01-05) * le document en entier *	1-19	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
18 novembre 2008		Bernet, Olivier	
<p><b>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0800724 FA 705812**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.  
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 18-11-2008  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2764213	A	11-12-1998	CA 2239150 A1	10-12-1998
			DE 69826953 D1	18-11-2004
			DE 69826953 T2	12-01-2006
			EP 0903177 A1	24-03-1999
			JP 11009996 A	19-01-1999
			SG 75848 A1	24-10-2000
			US 6043187 A	28-03-2000
WO 2006125832	A	30-11-2006	EP 1897613 A1	12-03-2008
US 2005019249	A1	27-01-2005	AUCUN	
WO 2006040159	A	20-04-2006	CA 2583155 A1	20-04-2006
			CN 101072637 A	14-11-2007
			DE 102004059282 A1	27-04-2006
			EP 1804968 A1	11-07-2007
			JP 2008515631 T	15-05-2008
			KR 20070063593 A	19-06-2007
US 5569802	A	29-10-1996	AUCUN	
US 2006096891	A1	11-05-2006	AUCUN	
US 6437206	B1	20-08-2002	AT 318178 T	15-03-2006
			CA 2280657 A1	29-02-2000
			CN 1259397 A	12-07-2000
			DE 19839459 A1	02-03-2000
			EP 0992284 A2	12-04-2000
			ES 2256990 T3	16-07-2006
			JP 2000157866 A	13-06-2000
			KR 20000017608 A	25-03-2000
			RU 2223145 C2	10-02-2004
			TW 509671 B	11-11-2002
EP 0576828	A	05-01-1994	DE 4221139 A1	05-01-1994
			ES 2101162 T3	01-07-1997
			JP 3497202 B2	16-02-2004
			JP 6055073 A	01-03-1994
			RU 2103061 C1	27-01-1998